

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-225226

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月3日

B 01 D 53/34  
C 01 F 11/461 2 5  
1 0 2E-6816-4D  
7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 湿式排煙脱硫装置

⑯ 特 願 昭61-67480

⑰ 出 願 昭61(1986)3月26日

⑱ 発 明 者 溝 口 忠 昭 呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社呉研究所内

⑲ 出 願 人 バブコック日立株式会 東京都千代田区大手町2丁目6番2号  
社

⑳ 代 理 人 弁理士 鶴 沼 辰之

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

湿式排煙脱硫装置

## 2. 特許請求の範囲

カルシウム系化合物を含有する除塵用循環スラリと排ガスとを気液接触させて排ガス中のダストを除去する除塵部と、塔底部に設けた吸収塔循環タンク内に貯溜したカルシウム系化合物を含有する吸収用循環スラリを塔上部からスプレして前記除塵部を通過した排ガスと気液接触させて硫酸化物を吸収除去する共に該吸収塔循環タンク内のスラリ中に微細気泡を供給して前記硫酸化物の吸収によって生じる亜硫酸カルシウムを石膏に酸化する吸収・酸化部を備えた湿式排煙脱硫装置において、除塵用循環スラリを除塵部から吸収・酸化部に供給する連通ラインを設けたことを特徴とする湿式排煙脱硫装置。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、排ガス中から硫酸化物を吸収除去

すると共に、その吸収により生じた亜硫酸カルシウムを石膏に酸化して回収する湿式排煙脱硫装置に関する。

〔従来技術とその問題点〕

湿式排煙脱硫においては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等の水酸化物、炭酸塩、亜硫酸塩または酸化物の溶液または懸濁液を用いて排ガス中の硫酸化物を吸収・除去し、副産品として安定な硫酸塩を回収する方法が一般的である。

第2図により、カルシウム系吸収剤を用いて硫酸カルシウム(石膏)を回収する従来技術について説明する。ボイラ等(図示せず)からの排ガス1は除塵塔入口ダクト2から除塵塔3に導かれ、ここで除塵塔循環タンク4からのカルシウム化合物(CaCO<sub>3</sub>等)を含む除塵用循環スラリがスプレされることによって除塵・冷却される。ついで飛散ミストがデミスタ5により除去された後に吸収塔6に送られる。吸収塔6内では吸収塔循環タンク7から抜出され、吸収塔循環ポンプ8を介

して管路9から供給されるカルシウム系の吸収用循環スラリーがノズル10からスプレされ、排ガス中の硫黄酸化物が吸収除去される。排ガス中の同伴ミストはデミスタ11によって除去され、清浄ガス12がダクト13を介して煙道へ導かれる。一方、硫黄酸化物を吸収したカルシウム系吸収剤を含む吸収用循環スラリーは吸収塔6及び吸収塔循環タンク7内で亜硫酸カルシウムになるが、この一部は吸収塔6内において排ガス中の酸素によって一部酸化されて石膏になる。この吸収用循環スラリーは吸収塔循環ポンプ8を介して管路9から吸収塔内上部のノズル10へ、またはブリードポンプ14を介して除塵塔循環タンク4へ供給される。除塵塔循環タンク4内の除塵用スラリーは除塵塔3内で排ガスと気液接触し、排ガス中の硫黄酸化物を除去することによりスラリー中の未反応の石灰石の量を減じて副生石膏回収系へ抜き出される。即ち、まず反応槽15に抜き出され、ここで硫酸16を添加することによって含有される未反応CaCO<sub>3</sub>が石膏に転換され、また亜硫酸カルシ

ウムの酸化に好適なpHに調整される。このスラリーは酸化塔供給ポンプ17により酸化塔18に供給され、ここで亜硫酸カルシウムは空気19によって石膏に酸化される。得られる石膏スラリーはシックナ20へ導かれ、固液分離された後に遠心分離機21等で脱水され、石膏22が回収される。固液分離及び脱水時の濾過水23は石灰石スラリーの調製時に再使用される。硫黄酸化物の吸収剤である石灰石スラリーは石灰石スラリータンク24において、石灰石25、濾過水23及び補給水26より調製され、ブリードポンプ27により吸収塔循環タンク7内に供給される。

このように、従来法では吸収塔6内での硫黄酸化物の吸収過程で亜硫酸カルシウムを完全に石膏とすることは困難であるため、吸収系で生ずる亜硫酸カルシウムを前記の如く別途設けた酸化塔18において石膏にする方法が採用されてきた。

しかし、近年酸化塔18を省略し、硫黄酸化物の吸収部において硫黄化合物の硫酸カルシウムへの酸化を進めようとする多くの方法が提案されて

いる。その例として、酸化触媒を利用する方法（特公昭58-36619号公報）、吸収塔循環タンクや別途設けた反応槽に空気を吹込む方法（特開昭55-116423号公報、

同116424号公報、

特開昭58-98126号公報、

同92452号公報、

同95543号公報、

同104619号公報、

実開昭58-95218号公報）あるいは2段階硫酸法（特開昭58-74126号公報）を挙げることができる。しかし、触媒を使用する方法では、これを高率で回収しない限り経済的には成立せず、また空気吹込み法にあっては多量の空気を微細気泡として供給しない限り、従来の酸化塔18に代わる程の速度で亜硫酸カルシウムを酸化することはできない。

これに対し、本発明者らは、先に、吸収塔6底部の吸収塔の循環タンク7に取付けられた攪拌機28の翼近傍に空気を供給して微細気泡を発生さ

せるという酸化方式を採用すれば別途に酸化塔を用いなくても排ガス中の硫黄酸化物を石膏として回収できることを確認している。本方式においては吸収剤であるCaCO<sub>3</sub>を含む吸収用循環スラリーを吸収塔6内にスプレーすることによって硫黄酸化物の吸収のみならずダストの除去をも同時に行うことができる（ダスト混合方式）。ところで、亜硫酸カルシウムの酸素酸化反応には微量の金属イオンが触媒として作用することが知られているが、このダスト混合方式においては鉄などの元素がダストに付随して吸収系に混入することになり、亜硫酸カルシウムの酸化を行う上では好ましい結果を与える。

これに対し、排ガス中にCl、Fなどを多量に含有する場合には石膏の純度を低下させるため、別途に除塵部を設け、この除塵部と吸収部のスラリーの混合を抑えるダスト分離方式を採用することが望ましい。しかし、このようにダスト分離方式を採用するとダストに付随して吸収系に混入して来る触媒物質の量は著しく少なくなり、従って亜

硫酸カルシウムの酸化速度も低下する結果となる。

本発明の目的は、別途に酸化塔を設置することなしに排ガス中の硫酸酸化物を高効率で石膏として回収でき、しかも排ガス中のダストは石膏中に混入しないようにして高純度の石膏を得ることのできる湿式排煙脱硫装置を提供するにある。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明は、カルシウム系化合物を含有する除塵用循環スラリと排ガスとを気液接触させて排ガス中のダストを除去する除塵部と、塔底部に設けた吸収塔循環タンク内に貯溜したカルシウム系化合物を含有する吸収用循環スラリを塔上部からスプレして前記除塵部を通過した排ガスと気液接触させて硫酸酸化物を吸収除去すると共に該吸収塔循環タンク内のスラリ中に微細気泡を供給して前記硫酸酸化物の吸収によって生じる亜硫酸カルシウムを石膏に酸化する吸収・酸化部を備えた湿式排煙脱硫装置において、除塵用循環スラリを除塵部から吸収・酸化部に供給する連通ラインを設けることにより、亜硫酸カルシウムの酸化触媒になる

は吸収塔循環タンク7中に空気よりなる微細気泡29が供給され、排ガス中の硫酸酸化物の吸収によって生じた亜硫酸カルシウムが酸化されるようになっている。吸収塔循環タンク7内における亜硫酸カルシウムの空気酸化方式としては該タンク7中に微細気泡が発生し、スラリ中の亜硫酸カルシウムの量が所期の値（石膏を回収する場合には、亜硫酸カルシウム含有量は通常0.5%以下）に抑えられる限りいかなる方法であってもよい。具体的には第1図に示した様に吸収塔循環タンク7内に設置された攪拌機28の翼近傍に微細気泡29を供給する方法が、本目的に合致する酸化速度を与える。本酸化方式によって吸収塔循環タンク7内における亜硫酸カルシウムの完全酸化を達成するためには攪拌翼28の形状、攪拌速度、空気供給量、スラリpH等を適正化する必要がある。このうち、スラリpHについては硫酸酸化物の吸収と生成する亜硫酸カルシウムの酸化が所期の速度で進行する条件でなければならない。硫酸酸化物の吸収及び亜硫酸カルシウムの酸化に対する適

金属イオンを除塵用循環スラリの吸収・酸化部への一部供給により有効に利用し、生成する石膏の純度を低下させる成分の吸収・酸化部への流入は防止するようにしたものである。

〔実施例〕

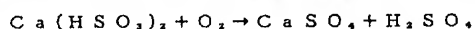
第1図に示した如く、ボイラ等からの排ガス1は除塵部の除塵塔入口ダクト2から除塵塔3に導かれ、ここで除塵塔循環タンク4からの除塵用循環スラリがスプレされることによって除塵・冷却され、ついで飛散ミストがデミスタ5により除去された後に吸収・酸化部の吸収塔6に送られる。この吸収塔6内では吸収塔循環タンク7から抜き出され、吸収塔循環ポンプ8を介して管路9から供給されるカルシウム系吸収剤の吸収用循環スラリがノズル10からスプレされ、排ガス中の硫酸酸化物が吸収除去される。排ガス中の同伴ミストはデミスタ11によって除去され、清浄ガス12がダクト13を介して煙道へ導かれる。

脱硫に供された吸収用循環スラリは吸収塔循環タンク7中に落下するが、本発明の方法において

正pHはそれぞれ5.5以上及び4.0～5.5とされており、両反応に共通な適正pHは5.5付近に限定されることになる。これに対し、本発明者らは、吸収塔循環タンク7中に落下して来るスラリ中の亜硫酸カルシウムは溶液状態にあり、このタンク7内における酸化手段が適切ならばpH6付近においても亜硫酸カルシウムの酸化は充分に進行すること、また、この酸化手段としては上記の攪拌翼28に空気を吹き付ける方法が好結果を与えることを確認している。本発明は、これを更に改良したものである。

亜硫酸カルシウムの酸素酸化反応に対しては $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等の金属イオンが触媒作用をすることがよく知られている。ここで、まずこの金属イオンの働きについて説明する。通常の湿式脱硫においては、使用する水、石灰石のほか排ガス中のダストに伴なわれて、これら金属元素が吸収系に混入してくるために、特に触媒イオンを意図的に添加しなくても亜硫酸カルシウムの酸化は純水系におけるよりも速やかに進行す

る。特にダスト混合方式においては、従来、除塵部から抜き出された除塵用循環スラリーが酸化塔18に導かれるために、 $Fe^{2+}$ を主体とするイオンの触媒効果が現われる。一方、ダスト分離方式の場合にも、一部のダストは除塵部を通過して吸収部に混入するほか、石灰石に起因する金属イオンも触媒として作用する。また、いずれの方式においても亜硫酸カルシウムを酸化塔18において酸化すると次式に従って硫酸が遊離してpHが低



下するために、スラリー中に固体として存在していた触媒イオンは酸化塔内で溶解することになる。従って、石膏の分離母液は吸収剤の調製用に循環使用されるので専用酸化塔を持つ限り、ダスト分離、ダスト混合、いずれの方式においても酸化塔18においては金属イオンの触媒効果は発現することになる。

これに対し、同一塔内で硫黄酸化物の吸収と亜硫酸カルシウムの酸化を行う方式のうちダスト混合方式の場合にはダストに起因する金属元素が吸

収・酸化系に混入することになるが、ダスト分離方式の場合にはダストに起因しての金属元素の混入量は極めて少量となる。また、吸収と酸化が同一のpH(5.5~6.0)で行われ、専用酸化塔を設置する場合のように酸が遊離する過程が含まれないために、吸収塔循環タンク7内の吸収用循環スラリー中の触媒イオンの濃度は他の方式よりも著しく低いものとなり、場合によっては亜硫酸カルシウムの酸化速度が所期の値以下になる場合が現われる。

本発明は、このダスト分離方式の一塔式脱硫システムにおける亜硫酸カルシウムの酸化速度を高める装置に関するものであり、吸収塔循環タンク7中の吸収用循環スラリーを管路30から除塵塔循環タンク4に供給する一方、除塵用循環スラリーの一部を連通ラインとなる管路31を通して除塵部から吸収・酸化部の吸収塔循環タンク7中に供給することをその特徴とする。32はブリードポンプを示す。これにより、亜硫酸カルシウムの酸化触媒となる金属イオンが吸収・酸化部に供給され

ることになる。この除塵用循環スラリーの供給量は亜硫酸カルシウムに対する酸化触媒能によって決定されるが、必要以上に多量に供給すると吸収系のCl等の濃度が増大することになるので好ましくない。吸収塔循環タンク7から抜出されたスラリーの一部は管路33よりシックナ20へ導かれ、固液分離された後、遠心分離機21等で脱水され、石膏22が回収される。固液分離及び脱水時の濾液23は石灰石スラリーの調製等に使用される。なお、硫黄酸化物の吸収剤である石灰石25は石灰石スラリー調製タンク24中に添加され、濾過水23及び補給水26と混合されて石灰石スラリーとなってブリードポンプ27を介して吸収塔循環タンク7へ導かれる。

#### 実施例1.

直径80cmのポリ塩化ビニル製タンクに10%の石膏スラリーを250ℓを入れ、これに $Ca(HSO_3)_2$ を0.35mol/ℓ、 $Fe:1.7ppm$ 、 $V:100ppb$ 、 $Cu:20ppb$ 、 $Ni:20ppb$ 、 $Mn:40ppb$ を含む溶液

を16.7ℓ/hの流量で供給した。このスラリーのpHを $CaCO_3$ 粉末あるいは $(1+3)H_2SO_4$ を添加することによって5.5に維持し、またタンク側面に取付けられた4台の攪拌機(羽根径12cm)に空気を1.2Nm<sup>3</sup>/h・台(合計4.8Nm<sup>3</sup>/h)で供給するとともに速度1,000rpmで攪拌し、このスラリーを16.7ℓ/hの流量で抜き出した(滞留時間15hに相当する)。反応開始5,10及び20h後の亜硫酸カルシウムの酸化率はいずれも99%以上であった。

#### 実施例2.

実施例1の実験終了後にタンク内のスラリーのpHを6.0に調整したところ、5及び10h後の亜硫酸カルシウムの酸化率はそれぞれ99.1及び98.8%であった。

#### 比較例1.

実施例1.において $Fe$ 、 $V$ 、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Mn$ の供給を省略したところ、5及び10h後の亜硫酸カルシウムの酸化率はそれぞれ97.0及び95.1%であった。

比較例 2.

実施例 1. において亜硫酸カルシウムを溶液でなく  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  粉末を用いて供給したところ、5 h 後の亜硫酸カルシウムの酸化率は 60 % であった。

比較例 3.

実施例 1. においてスラリの pH を 6.0、また亜硫酸カルシウムの添加を  $\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  によって行ったところ、5 h 後の亜硫酸カルシウムの酸化率は 10 % であった。

(発明の効果)

本発明によれば、除塵用循環スラリを除塵部から吸収・酸化部に供給する連通ラインを設けることにより、排ガス中に含まれていた亜硫酸カルシウムの酸化触媒となる金属イオンを除塵用循環スラリの吸収・酸化部への一部供給により有効に利用でき、それでいて生成する石膏の純度を低下させる成分の吸収・酸化部への流入は防止することができる。従って、別途に酸化塔を設置することなしに排ガス中の硫黄酸化物を高効率で石膏とし

て回収でき、しかも排ガス中のダストは石膏中に混入しないようにして高純度の石膏を得ることができる。

すなわち、従来別々に行われてきた硫黄酸化物の吸収・酸化の反応を同一塔内で実施でき、しかも高純度の石膏を得ることができる。

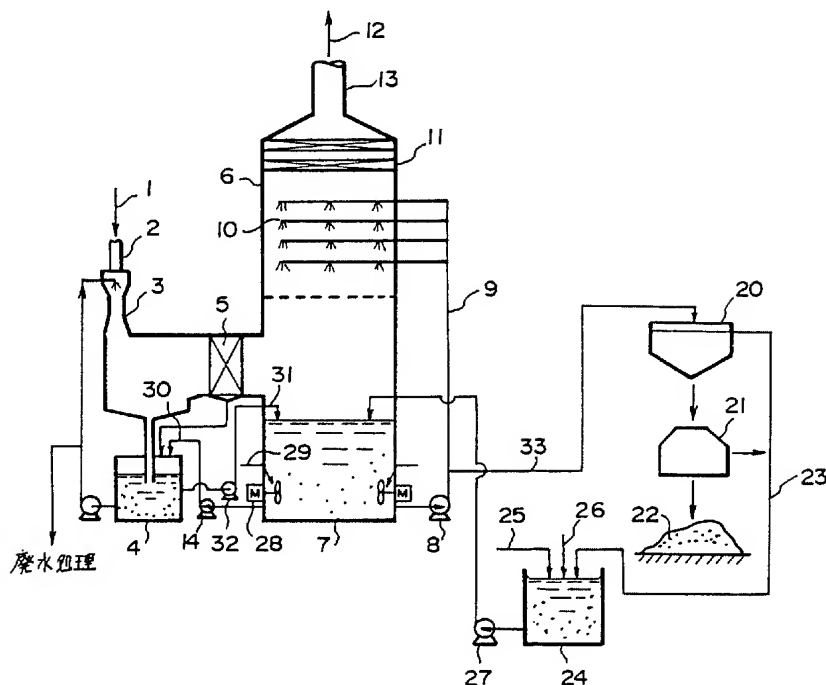
## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明に係る装置の構成図を示し、第 2 図は従来例の構成図を示す。

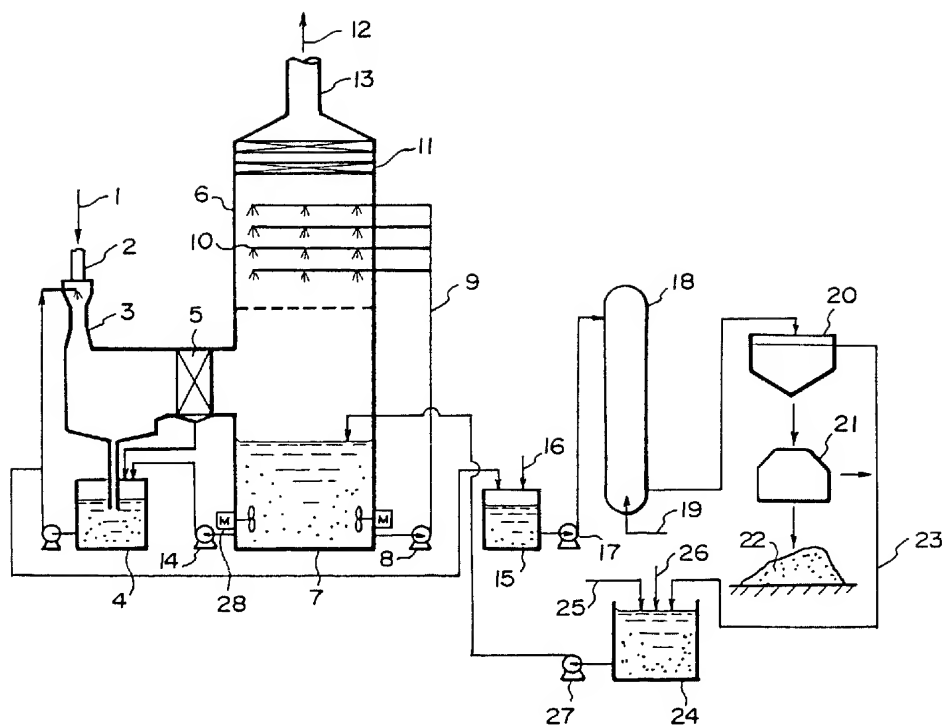
- |             |               |
|-------------|---------------|
| 1 … 排ガス、    | 4 … 除塵塔循環タンク、 |
| 6 … 吸収塔、    | 7 … 吸収塔循環タンク、 |
| 22 … 石膏、    | 29 … 微細気泡、    |
| 31 … 連通ライン。 |               |

代理人 鶴 沼 辰 之

第 1 図



第 2 図



**PAT-NO:** JP362225226A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 62225226 A  
**TITLE:** WET STACK-GAS  
DESULFURIZATION  
FACILITY  
**PUBN-DATE:** October 3, 1987

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MIZOGUCHI, TADAAKI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
BABCOCK HITACHI KK	N/A

**APPL-NO:** JP61067480  
**APPL-DATE:** March 26, 1986

**INT-CL (IPC):** B01D053/34 , C01F011/46

**US-CL-CURRENT:** 422/217 , 423/243.08 ,  
423/243.09 , 423/555

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To enhance purity of recovered gypsum by providing both a dust removal part due to gas-liquid contact and an absorption oxidation part performing adsorption and oxidation of SO<sub>x</sub> due to gas-liquid contact and providing a communicating line wherein circulating slurry for dust removal is fed to the absorption oxidation part from the dust removal part.

CONSTITUTION: Exhaust gas 1 is introduced into a dust removal tower 3 through an inlet duct 2 and slurry fed from a circulation tank 4 for dust removal is sprayed and it is removed from dust, cooled and sent to an absorption tower 6 of an absorption oxidation part via a demister 5. Circulating slurry for absorption of a Ca absorbent is sprayed through nozzles 10 in the absorption tower 6 and SO<sub>x</sub> is absorbed and removed. The circulating slurry for absorption falls into a circulation tank 7 and a fine bubbles 29 are fed and CaSO<sub>3</sub> is oxidized to produce gypsum. One part of the circulating slurry for dust removal is fed to the circulation tank 7 through a duct 31 and a metallic ion becoming a catalyst for oxidizing CaSO<sub>3</sub> is fed.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio